

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

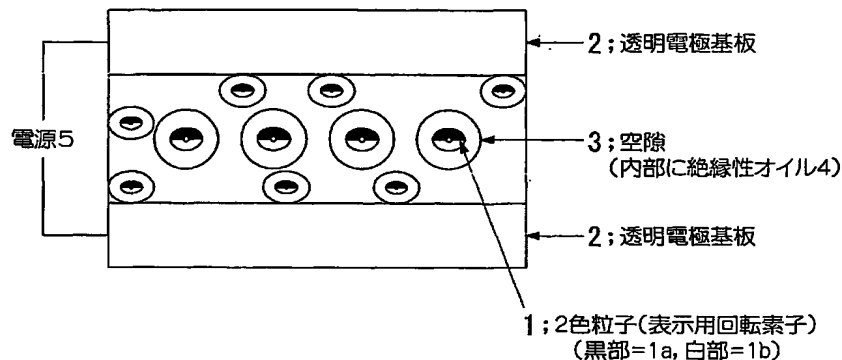
(10) 国際公開番号
WO 2004/038498 A1

- (51) 国際特許分類: G02F 1/17, 1/167 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 王子製紙株式会社 (OJI PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013492
- (22) 国際出願日: 2003年10月22日 (22.10.2003) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 滋雄 (HAYASHI, Shigeo) [JP/JP]; 〒215-0018 神奈川県川崎市麻生区王禅寺東2-1 1-7 Kanagawa (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
-特願2002-307347
2002年10月22日 (22.10.2002) JP
特願2002-353476 2002年12月5日 (05.12.2002) JP
特願2002-353529 2002年12月5日 (05.12.2002) JP
特願2002-376916
2002年12月26日 (26.12.2002) JP
特願2003-162837 2003年6月6日 (06.06.2003) JP
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: DISPLAY ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 表示用素子及びその製造方法



- 5...POWER SOURCE
2...TRANSPARENT ELECTRODE SUBSTRATE
3...VOID (INSULATION OIL 4 INSIDE)
1...TWO-COLOR PARTICLES (ROTARY ELEMENT FOR DISPLAY)
(1a = BLACK PORTION, 1b = WHITE PORTION)

(57) There is provided a method for manufacturing rotary two-color particles for display as a main component of a display device in a personal computer, a mobile telephone, and a mobile terminal as well as in a digital paper and a digital book. A display element and a display sheet manufacturing method are also disclosed. The two-color particle manufacturing method includes: a step for bringing a first liquid drop having a first hue into contact with a second liquid drop having a hue different from the first hue into a single liquid drop in air or in liquid; and a step for bringing the liquid drop into contact with a reaction liquid so as to solidify it instantaneously. The two liquid drops may be injected from a spray nozzle or a jet nozzle. Moreover, the first liquid drop and the second liquid drop preferably have different electric charges or different electric charge densities if the charges are identical. Furthermore, the liquid drops may contain a pigment and a charge control agent.

(57) 要約: パソコン、携帯電話、モバイル端末などのディスプレイとして使用され、またデジタルペーパーやデジタルブックなどにも使用できる表示装置の主要構成部品である表示用回転2色粒子の製造方法、表

[続葉有]



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

示用素子、及び表示用シートの製造方法を提供する。第1の色相を有する第1の液滴と、第1の色相と異なる色相を有する第2の液滴とを、空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該液滴を反応液に接触させ、瞬時に固める段階とを含む2色粒子の製造方法が提供され、2つの液滴はスプレーノズルやジェットノズルから噴出してもよい。また、第1の液滴と第2の液滴の電荷種類を異なるようにするか、あるいは同一電荷なら電荷密度を異なるようにしたりすることが好ましく、更に、顔料や帯電制御剤を含有させてもよい。

明細書

表示用素子及びその製造方法

技術分野

本発明は、パソコン、携帯電話、モバイル端末などのディスプレイとして使用されるか、またはそれらから情報を取得して独立して運搬できる表示体、例えばデジタルペーパーやデジタルブックなどにも使用できる表示装置の主要構成部品である表示用回転２色粒子の製造方法、表示用素子、及び表示シートの製造方法に関する。

背景技術

米国特許（以下 USP）4126854 号、USP 4143103 号、USP 5262098 号、USP 5389945 号、USP 6422687 号各明細書、特開平 1-282589 号公報、特開平 6-226875 号公報等に記載されている粒子回転型ディスプレイと称される方法が知られている。この方法は、半球ずつ色分けされた粒子を表示媒体として用いるものである。

例えば、図 1 に示すように、電界による表示用回転粒子分散パネルの構成は、表示用回転素子として、半球 1 a と 1 b の部分に色分けされた 2 色粒子 1 が用いられ、表裏の透明電極基板 2 の間に、各々の 2 色粒子 1 が絶縁性オイル 4 で満たされた球状の空隙 3 に封入された状態で挟まれており、その表裏両面に電源 5 により電界を印加し、それによって粒子の回転運動を起させ、画像を形成するものである。

従来、このような表示用回転粒子を製造するための色分け方法としては、球状に形成された粒子の表面に、蒸着あるいはスプレーによって着色を行なう方法、あるいは表示用回転粒子の主成分を溶解状態に保持している間に、重力、電氣的な力、磁力、遠心力等によって、染料あるいは顔料を粒子半球に分散させる方法等が知られている。

一般に、液体中の粒子は、粒子と液体の間で電荷の授受が行なわれ、電気二重層が形成され、粒子は正または負に帯電する。表示用回転粒子は、その表面が少なくとも2つ以上の色の異なる領域を持つと共に、液体中で帯電特性の異なる2つ以上の領域を持つように調整されている。上記特性を持つ最も簡単な表示用回転粒子は、例えば粒子表面をその両半球表面が異なる色を示すように異なる物質で構成した場合である。両半球が異なる物質で構成されることで、液体中での粒子の表面電荷量も両半球で異なり、粒子は液体中でその極方向にモーメントを有する。このような粒子に電場を印加すると、粒子にはその極方向を電界方向にそろえようとするトルクが働き、粒子はいずれかの半球面を一方方向にそろえる。電界の方向を逆転すれば、粒子は反転し、表示の反射色が変化する。

したがって、この方法において使用する粒子回転型ディスプレイの主要構成部品である表示用回転粒子は、表面の色分けを完全に行ない、かつ、その色分け面積を制御することが非常に重要である。

例えば、板状体または帯状体に形成された、色および誘電性液体中での帯電特性が異なる2つの組成物を貼合せて形成し、その後、粒子になるように粉碎することが知られている（特開平 1-282589 号公報）。貼合せの方法は2種組成物のラミネート、基材表裏に各々の組成物を塗工する、あるいは2種の組成物を押出し成型する方法が提案されている。また粉碎方法は、衝撃式粉碎机あるいはジェット粉碎机が提案されている。しかし、この方法は機械的な粉碎により微粒子化するために、その形状が真円ではなく、形状／大きさのバラツキが大きい問題があった。

また、異なる色、かつ、異なる電荷を持った2つの液体材料をノズルから吐出し、静電氣的な力で合体させ、合体した粒子の固体化は、温度を下げて固化させる、あるいは液体材料中に硬化剤を配合して硬化させる方法が提案されている（USP 6422687 号明細書）。しかし、この方法は材料を加熱する装置、また粒子を冷却する装置が必要で、装置自体が複雑になる問題があった。

また、スピニングディスクの表裏に、各々色の異なる溶融ワックスを供給し、スピニングディスクエッジ部で、各々のワックスが合体し、かつ複数の液滴と

なり、液体窒素蒸気中を通過させて液滴を固体粒子にする方法が提案されている（特開平 6-226875 号公報）。この方法も、材料を加熱する装置、また粒子を冷却する装置が必要で、装置自体が複雑になる問題があった。

さらに、チタン酸バリウムのような誘電体粒子を分散させたポリビニルアルコール水溶液をスピンコートして、乾燥後に粒子下半分がポリビニルアルコールで被覆され、上半分が露出されるようにし、この状態で銅フタロシアニンのような材料を蒸着し、その後ポリビニルアルコール皮膜を溶解させる方法（特開平 10-214050 号公報）、あるいは光導電性を有する酸化亜鉛のような粒子を片側から露光し、トナーで現像、定着させて粒子半球面を着色する方法（特開平 11-85069 号公報）等が提案されている。しかし、これらの方法も工程が複雑で生産性に問題があった。

また、Proceeding of the SID (Vol 18/3 & 4 Third and Forth Quarter 1977)、特開 2002-6346 号、特開 2002-62546 号、特開 2002-258329 号各公報等に記載されている磁気粒子回転型ディスプレイと称される方法が知られている。

この方法は、半球面が白色、残り半球面が黒色に着色された磁性体球状粒子が回転することにより画像を表示させるものである。

図 2 a は磁気回転粒子ディスプレイの構成例を示すもので、上から順に回転粒子 1 1 の表面色により画像を表示する回転粒子層 1 2 と、磁界発生機能を有する電気配線層 1 3 a と 1 3 b、電気配線層によって磁化され回転粒子層 1 2 に回転磁界を与えるメモリー層 1 4 が積層されている。回転粒子層 1 2 には、白黒に色分けされた酸化鉄の磁性体からなる回転粒子 1 1 が、図 2 b に示すように、マイクロカプセルに内包されて配列されている。電気配線層は銅配線 1 3 a、1 3 b が X-Y マトリックス状に張り巡らされて構成され、X ラインと Y ラインで囲まれた面の磁場によって、画素部に相当する部位の磁性体層の磁化方向を反転させる。回転粒子層 1 2 の反対側に磁性体層からなるメモリー層 1 4 があり、メモリー層が磁性化されて磁気回転粒子に磁場を与え続け、表示を行なっている。

このような磁気粒子回転型ディスプレイに使用する回転粒子の色分け方法について、前記文献には、磁性体からなる球状粒子、またはポリスチレン、ポリ

エチレン等の樹脂にマグネタイト、フェライト等の磁性体を含有させた球状粒子に、①二酸化チタン、硫化亜鉛などの無機顔料、フタロシアニンなどの有機顔料、各種染料などを、溶媒や必要に応じてバインダー樹脂に分散し、スプレーなどで塗布する方法、②メッキなどの電気化学的に処理する方法、または③前記色素、Au、Ag、Alなどの金属をスパッタリングあるいは蒸着する、などの方法により磁性粒子を作製することが記載されている。色分けするには、非着色面を接着剤や樹脂層に埋め込んで固定したり、比重を調整した液体中に浮かべるなどの方法により、露出面のみに着色を行い、2色粒子を作製していた。

以上のように、粒子回転型ディスプレイの主要構成部品である2色回転粒子は、従来の製造方法では、装置の複雑さ、色分けの制御、粒子の小径化（50 μm 以下）などを達成するには極めて困難であった。

次に、2色粒子を用いて表示シートを製造する方法としては、2色粒子をマイクロカプセルに内包してシート化する方法や、マトリックス樹脂に分散させてシート化する方法等が知られている。2色粒子を表示に応用するには、各々の表示用2色回転粒子周囲が絶縁性オイルで満たされた球状の空隙が必要である。これを達成するために、2色粒子と絶縁性オイルをマイクロカプセルに内包させ、さらに複数のマイクロカプセルをバインダーにより接着させてシート化する方法が提案されている（USP 5604027号明細書、特開平10-214050号公報、USP 6312340号明細書、USP 6422687号明細書、特開2002-62546号公報）。

しかし、例えば、ワックスを結合させて粒子化して得られた2色粒子を用いてマイクロカプセルに内包させた場合には、ワックス粒子は一般的にオイルに対して溶解性、膨潤性を有するという問題がある。また、蒸着や塗工により2色粒子の表面層を形成したものも、カプセル化までの分散、乳化などの各工程で表面層が傷ついたり、剥離する危険性がある。

また、2色粒子をシリコンエラストマーのようなマトリックス樹脂に分散させシート化し、その後絶縁性オイルでシートを膨潤させ、粒子とマトリックス樹脂の間に絶縁性オイルで満たされたキャビティーを形成させるには、絶縁性オイルによるマトリックス樹脂の膨張力、絶縁性オイルによる2色粒子の膨張力、2色粒子とマトリックス樹脂界面の接着力のバランスに支配される。2色

粒子を形成する材料、使用するマトリックス材料、マトリックス樹脂を膨張させるオイルの組合せでキャビティー形成有無が支配されている。従って、マトリックス樹脂に２色粒子を分散させ、絶縁性オイルでキャビティーを作製する方法も、使用する材料によって異なり、種々の方法が提案されている（USP 4126854 号明細書、特開 2002-258330 号公報、特開 2002-287175 号公報、特開 2002-99004 号公報、特開 2002-258329 号公報）。

しかし、従来の方法では、２色粒子とマトリックス樹脂が接着したままになったりする危険性があり、また、２色粒子とマトリックス樹脂との空隙の大きさを制御することが困難である。

発明の開示

従って、本発明の目的は、粒子回転型ディスプレイにおける表示用回転２色粒子を効率よく、かつ安価に製造する方法を提供することである。

また、本発明の他の目的は、オイルにより膨潤せず、分散・乳化等の物理的な力を受ける工程でも安定しており、カプセル化に適した２色粒子を製造し、これをカプセル化することを課題とする。更には、該マイクロカプセルをバインダーとともにシート化し、フレキシブル化可能で、かつ表示品質を改善した表示シートを提供することである。

そして、本発明の更なる目的は、粒子回転型ディスプレイにおける表示用回転２色粒子をマトリックス樹脂中に分散させてシート化し、該シートを絶縁性オイルに浸して、粒子とマトリックス樹脂間にオイルが充満した空隙を形成する方法において、確実に空隙が形成され、空隙の大きさが制御でき、回転挙動の優れた表示シートを提供することである。

本発明は、表示用回転粒子分散パネルに電場、または磁場を印加することによって、該表示用回転粒子分散パネル内の絶縁性オイルで満たされた空隙内に存在する光学的な非対称性を持つ表示用回転粒子を回転させ、表示を行なうディスプレイに使用するための表示用回転２色粒子の製造方法、表示用回転素子、

及び表示シートの製造方法に関するものであって、以下に記載する発明を包含する。

(1) 第1の色相を有する第1の液滴と、第1の色相と異なる色相を有する第2の液滴とを、空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該液滴を反応液に接触させ、瞬時に固める段階とを有する2色粒子の製造方法。

(2) 第1の液滴と第2の液滴の電荷が異なる上記(1)に記載の2色粒子の製造方法。

(3) 第1の液滴と第2の液滴の電荷が同じで、電荷密度が異なる上記(1)に記載の2色粒子の製造方法。

(4) 生成した2色粒子を乾燥させ、乾燥後の2色粒子中の、第1の液滴に由来する部分と第2の液滴に由来する部分との質量が異なるようにする段階を更に含む上記(1)～(3)のいずれかに記載の2色粒子の製造方法。

(5) 第1の液滴と第2の液滴が各々反応性成分を含むものであり、生成した2色粒子を乾燥させる段階と、さらに2色粒子表面の反応生成物を溶解除去する段階とを有する上記(1)～(4)のいずれかに記載の2色粒子の製造方法。

(6) スプレーノズルにより第1、第2の液滴を作製する上記(1)～(5)のいずれかに記載の2色粒子の製造方法。

(7) インクジェットノズルにより第1、第2の液滴を作製する上記(1)～(5)のいずれかに記載の2色粒子の製造方法。

(8) 第1の液滴と第2の液滴の少なくとも一方が顔料を含む上記(1)～(7)のいずれかに記載の2色粒子の製造方法。

(9) 第1の液滴と第2の液滴が帯電制御剤を含む上記(1)～(8)のいずれかに記載の2色粒子の製造方法。

(10) 複数の液滴を用い、少なくとも一つの液滴に金属を配合する段階と、複数の液滴を、空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該一つとなった液滴を反応液に接触させて、瞬時に固める段階とを有する粒子の製造方法。

(11) 金属が磁性体である上記(10)記載の粒子の製造方法。

(12) 固めた後の粒子において、複数の液滴に由来する部分の色のうち、少なくとも一つの液滴に由来する部分の色が、他の液滴に由来する部分の色と異なる上記(10)記載の粒子の製造方法。

(13) 2色粒子と、絶縁性オイルと、該2色粒子及び該絶縁性オイルを内包するマイクロカプセルとからなる表示用素子であって、

該2色粒子が、着色された第1の液滴と該第1の液滴と異なる色を持つ第2の液滴とを空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該液滴を反応液に接触させ瞬時に固める段階とを有する方法によって得られたものである表示用素子。

(14) マイクロカプセル内の2色粒子が電界によって回転する上記(13)に記載の表示素子。

(15) 一つの2色粒子が一つのマイクロカプセルに内包されている上記(13)または(14)記載の表示素子。

(16) 少なくとも二つ以上の2色粒子が一つのマイクロカプセルに内包されている上記(13)または(14)記載の表示素子。

(17) 絶縁性オイルが界面活性剤を含む上記(13)～(16)のいずれかに記載の表示用素子。

(18) 半球ずつ色分けされた2色粒子表面に剥離材を塗布する段階と、2色粒子をマトリックス樹脂中に分散させてシート化する段階と、該シートを、絶縁性オイルに浸して剥離材を溶解して2色粒子表面とマトリックス樹脂間に絶縁性オイルで満たされた空隙を設ける段階とを有する表示シートの製造方法。

(19) 剥離材がポリオレフィン系材料である上記(18)に記載の表示シートの製造方法。

(20) ポリオレフィン系材料がパラフィンワックスである上記(19)に記載の表示シートの製造方法。

(21) マトリックス樹脂がシリコンエラストマーである上記(18)～(20)のいずれかに記載の表示シートの製造方法。

(22) シリコンエラストマーが常温硬化型エラストマーである上記(21)に記載の表示シートの製造方法。

(23) シリコンエラストマーの硬化温度が剥離材融点より低い温度である
上記(22)に記載の表示シートの製造方法。

図面の簡単な説明

図1は本発明により製造された2色粒子を使用した表示パネルの模式図である。

図2aは磁界により2色粒子を回転する形の表示シートの概念図であり、図2bはマイクロカプセルに内包された磁気回転粒子の模式図である。

図3は電界変化に伴う粒子の色の变化を説明するための模式図である。

図4a、図4b、及び図4cはマイクロカプセル中に内包される2色粒子の数と表示の模式図である。

図5は1個の2色粒子を内包するマイクロカプセル作製ノズルの模式図である。

図6は1個の2色粒子を内包するマイクロカプセル作製ノズルの模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の2色粒子の製造方法においては、第1の色相を有する第1の液体、および第1の色相とは異なる色相を有する第2の液体を用意する。

色相とは、透明、無彩色、有彩色のいずれでもよい。本明細書において、「第1の色相と第2の色相が異なる」という意味は、完成した2色粒子において、第1の液滴に由来する部分と第2の液滴に由来する部分の色が異なるという意味である。最も代表的には、第1の液体と第2の液体を異なる色にしておけばよい。

さらに、上記の第1の液体及び第2の液体に対して、瞬時に反応する反応液を用意する。第1、第2の液体は、例えば注射器等に注入して細い針先から噴

出ることにより、針先端に液滴（ドロップレット）を作製する。第1の液体の液滴と、第2の液体の液滴とを接近させ、接触するように空气中または液中に吐出する。2つの液体は表面張力により、その表面積を最小にしようとして一つの液滴になり、反応液に落下させることにより、固化した粒子になる。

以下に、空气中に液滴を吐出する方法を例に説明する。ここで、空气中とは、大気中でもよいし、あるいは、圧力、湿度、温度などをコントロールされた雰囲気であってもよい。ここで、空气中で接触した液滴が互いに混ざらないように、かつ一つの液滴になるような条件（例えば、液体粘度、反応液まで落下する時間／高さ）を最適化する。粒子径は液滴をつくるノズルに依存し、粒子を小径化するには、スプレーノズル、インクジェットノズル等が好ましく使用される。粒子径を制御する他の方法は、第1の液体、第2の液体の濃度である。反応液中に2色の粒子を作製し、その粒子を乾燥することにより溶媒が蒸発し、乾燥後には反応液中の2色粒子径よりも小さな粒子となる。本発明の2色粒子の粒子径については、用途によって要求される最適な粒子径は異なり、特に限定はしないが、表示用途として高精細な文字を表現する場合は10～200 μm 程度の直径が好ましく、大画面で大きな文字を表現する場合は200 μm ～2mm程度の直径が好ましい。

スプレーノズルはコンプレッサーにより加圧空気を送り、途中で液を混合し、細いオリフィスから噴射することにより霧状物を噴出するノズルであり、市販されている霧化装置を使用できる。また、インクジェットノズルとは、いわゆるインクジェットプリンターとして使用されているインクジェット方式のノズルである。コンピューターにより噴出のタイミングを制御し、かつ、微細な液滴を噴出する技術はインクジェットプリンターで確立されており、本発明でも、その技術を転用できる。

瞬時に反応する反応液の成分は、第1及び第2（以下、第1／2と表示する）の液体の反応性成分との組み合わせによって適宜選択される。例えば、アミンと酸クロライド等による界面重合を起す物質の組合せ、イソシアネートとアミン等による化学反応／架橋反応を起す物質の組合せ、アルギン酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースナトリウムと塩化カルシウム等による凝集反応を

起す物質の組合せ、ポリビニルアルコールと硼砂等による水素結合による架橋反応を起す物質の組合せ、カルボキシメチルセルロースナトリウムと酸による不溶化反応、水分散した有機粒子や無機粒子をpHの異なる液に添加して凝集させる組合せ等を挙げることができるが、これらに限定するものではない。なお、第1／2の液体の反応性成分と、反応液用成分の組み合わせについて、表1に例示する。

表1

第1の液体（成分）	第2の液体（成分）	反応液（成分）	備考
アミン化合物 例：1,6ヘキサジ [○] アミン	アミン化合物 例：1,6ヘキサジ [○] アミン	酸クロライド 例：セパ [○] コイルクロライド	界面重合
アミン化合物 例：1,6ヘキサジ [○] アミン	アミン化合物 例：1,6ヘキサジ [○] アミン	イソシアネート 例：TDI	架橋
アルギ [○] ン酸ナトリウム	アルギ [○] ン酸ナトリウム	多価カチオン 例：塩化カルシウム	架橋、凝集
カルボ [○] キシメチルセルロースナトリウム	カルボ [○] キシメチルセルロースナトリウム	多価カチオン 例：塩化カルシウム	架橋、凝集
アクリル酸ナトリウム	アクリル酸ナトリウム	多価カチオン 例：塩化カルシウム	架橋、凝集
ポリ [○] ビニルアルコール	ポリ [○] ビニルアルコール	硼砂	架橋
カルボ [○] キシメチルセルロースナトリウム	カルボ [○] キシメチルセルロースナトリウム	酸 例：塩酸	不溶化

上記に例示した組合せにおいて、第1／2の液体の反応性成分と、反応液用成分を逆にしてもよい。例えば、酸クロライドを第1／2の液体に用い、アミン化合物を反応液に用いてもよく、組合せが重要である。

また、第1／2の液体、反応液の粘度も最適化する。第1／2液体と反応液の反応速度、第1／2液体の反応液中への拡散速度の大小により、粒子の形状が左右される。反応速度が拡散速度よりも十分速ければ球状になり、拡散速度

が速ければ円盤状の粒子になり易い。拡散は粘度に反比例するので、第1／2の液体粘度が高ければ拡散速度が遅くなり、球状になり易いと言える。

第1／2液体と反応液の反応は、粒子表面で起こる。その後、反応液が粒子内部に拡散し、粒子内部の反応が起こる。粒子内部へ反応液の拡散がしにくいと、粒子内部は未反応となり、第1の液体と第2の液体が混合し、一色の粒子になってしまうことがある。特に、粒子を反応液から取り出し、乾燥する最中に一色になってしまう場合が多い。この場合は、第1／2の液体に顔料を混ぜ、粒子内部の第1／2の液体が混合するのを防ぐことができる。顔料の配合は混色を防止すると共に、実際の表示を行なう場合もコントラストを向上することができる利点がある。

第1／2液体と、反応液との反応は粒子表面で起こる。このため、例えば第1／2の両液体の主成分がほぼ同じで、着色剤の配合有無の違いのみの場合、第1の液滴に由来する表面と第2の液滴に由来する表面色は異なるが、ほぼ同じ反応生成物で粒子を覆っていると言える。粒子を回転させるには、第1／2の両液体に由来する2色粒子の両半球部分の表面物性に大きな差をつける必要がある。このため、表面の反応生成物を薬品等で溶解、除去することにより2色粒子の回転を改善することも可能である。例えば、反応性成分としてアルギン酸ナトリウムを用いた第1／2の両液体を合体後、塩化カルシウム水溶液中で反応せしめ、得られた2色粒子をエチレンジアミン四酢酸水溶液等に浸漬して、2色粒子表面の反応生成物を容易に除去することができる。

また、第1の液滴と第2の液滴を液中に吐出する方法について述べる。第1／2の液体が親水性液体である場合、非親水性の溶媒、オイルなどに吐出すればよい。例えば反応液である水相の上に、比重が水より軽い溶媒相を形成し、該溶媒相中に2つの水溶液である液滴を吐出し合体し、沈んで反応液相に到達するようにしてもよい。

以上では、液滴は2つだけの例を説明したが、本発明の効果を損なわない範囲内で、第3の液滴を使用してもよい。例えば、第1の液滴と第2の液滴の間に、第3の液滴を吐出したり、あるいは第1の液滴と第2の液滴を合体した後に、第3の液滴を噴霧して合体液滴の表面を塗工するなどの手段が可能である。

本発明の２色粒子は、外部から電界を印加し、回転させる表示方式に好ましく適用され、第１液滴および第２液滴に由来する２つの色の領域について、電荷の種類を異なるようにするか、又は同一電荷で電荷密度が異なるようにする。

例えば、２色粒子を形成する第１の液滴部と第２の液滴部に含まれる材料の種類や配合比を変える方法がある。具体的には電荷制御剤、顔料（例えば、アニオン性シリカ顔料、カチオン性シリカ顔料）、あるいはイオン性樹脂（例えば、エーテル化度の異なるカルボキシメチルセルロースナトリウム）等の種類や配合量を変える方法がある。または、同一の材料でも接触させる第１、第２の液体の液滴体積を変える、または濃度を変える方法がある。

また、デジタルペーパー等に応用する場合、２色粒子の第１液滴に由来する部分と第２液滴に由来する部分の質量に差を付けることが好ましい。デジタルペーパーでは、多数の２色粒子を並べ、電界により表示を行なう。図３に示すように、第１液滴部と第２液滴部（２色粒子の両半球部分）の質量が同じであれば、表面側から観察した場合、第１及び第２液滴部が混在してしまう。すなわち、第１液滴部が白、第２液滴部が黒の場合、白と黒が混在してしまう。この状態で電界を印加しても、白が黒、黒が白へと回転するので表示された色は変化がない。例えば、電荷制御剤、電荷密度差により、白→黒へ回転を開始する電界値と、黒→白へ回転を開始する電界値を異なるように設計すれば、一定の電界を印加することにより色を揃えることは可能であるが、実際には難しい。この問題を容易に改善するには、作製した２色粒子の第１液滴部と第２液滴部の質量に差を付ければよい。質量の大きい部分が下側になり、白黒混在する問題はなくなる。

２色粒子の第１液滴部と第２液滴部の質量に差を付ける方法としては、固形分濃度が一定で第１液滴部と第２液滴部の体積に差をつける方法、あるいは体積一定で第１液滴部と第２液滴部の密度に差をつける方法等がある。

２色粒子の第１液滴部および第２液滴部の少なくとも一方は、顔料を含むことが好ましく、各種の無機顔料や有機顔料が使用される。例えばバライト粉、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ粉、微粉ケイ酸、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、サチン白、

亜鉛華、鉛白、硫酸鉛、硫化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン等の無機顔料、あるいはナイロン粒子、テフロン（R）粒子、アクリル粒子等の有機顔料が挙げられる。

本発明の2色粒子に利用できる着色剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、黄鉛、亜鉛黄、クロム酸バリウム、カドニウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、鉛酸カルシウムナフトールイエロー、ハンザイエロー、ピグメントイエロー、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー、ベンガラ、鉛丹、カドミウムレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、パラレッド、クロムパーミリオン、パーマネントオレンジ、ペルシアンオレンジ、プリリアントスカーレット、オインジゴレッド、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンプルー、インジゴ等が挙げられる。

本発明に利用できる帯電制御剤（Charged Control Agent、あるいは極性制御剤とも言う。）は、ニグロシン系染料、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、リンおよびタングステンの単体および化合物、モリブデン酸キレート顔料、フッ素系活性剤、疎水性シリカ、モノアゾ染料の金属塩、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、オイルブラック、ナフテン酸金属塩等が挙げられる。帯電制御剤が着色剤をかねていてもかまわないし、着色剤が帯電制御剤をかねていてもよい。

また、本発明の2色粒子を外部から磁界を印加し、回転させる表示方式に適用することも可能であり、その場合には、第1液滴、第2液滴の少なくともどちらか一方に金属を含ませる必要がある。金属の中でも磁性体を用いることにより効率的に回転を起すことが可能である。

本発明に使用する金属とは、周期表（長周期型）のIIIB₂₁ScからVIIBまでの元素、およびVIII族の遷移元素である。電子配置は最外殻軌道に1個または2個の電子を持っており、原子番号の増加とともに内側のdもしくはf軌道に電子が充填されている。これらの元素を含んだ酸化物、化合物、混合物等が使用できる。これら金属の中でも磁性体材料を使用するのが好ましい。具体例としては、酸化鉄（Fe₂O₃、Fe₃O₄）、窒化鉄（Fe₄N）、CoNi、

Coフェライト、MnZnフェライト等が挙げられる。磁性体は粉状のものが好ましく、水／溶剤等に分散させ、第1または第2の液体に混合して使用するの
が好ましい。

次に、表示用素子として、2色粒子を含むマイクロカプセルの製法について述べる。2色粒子をマイクロカプセル化した場合、2色粒子径と、内包される2色粒子の数は表示の品質に影響する。同じマイクロカプセル径でも、小粒子多数を内包した場合、大粒子1個を内包した場合では品質が異なる。図4a、図4b、図4cを用いて説明する。図4aは2色粒子上面の黒部を表示しているが、小粒子多数のため、2色粒子下部の白部の一部が反射して認識されるため、大粒子1個を内包した図4bと比べ、コントラストがやや悪くなる。図4cは小粒子1個を内包したカプセルであるが、図4a、4bと比べ黒面積が小さいため濃度が低くなる傾向がある。

通常のマイクロカプセルの作製方法では、マイクロカプセル内には多数の粒子が内包される。1個の粒子を内包したマイクロカプセル作製には特別な方法が必要である。

マイクロカプセル化は、化学的方法（界面重合法、不溶化反応法）、物理的方法（噴霧乾燥法、流動床法）、物理化学的方法（相分離法、界面沈殿法）等の方法で作製できる。カプセル膜は光透過性のある膜が好ましい。マイクロカプセル膜の材料としてはジアミン、ジオールと酸ジクロライドの反応物、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロースのカルシウム塩、ゼラチン、アラビアゴム、ポリスチレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロース系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、などが挙げられる。

本発明に使用する絶縁性オイルは極性が低い。一方、本発明で使用する2色粒子は、その作製方法が示すとおり、瞬時に反応を起すため反応性に富み、極性が高いと言える。そのために絶縁性オイルと2色粒子の混合液体をマイクロカプセルに内包するのが難しい。マイクロカプセル内包時に絶縁性オイルと2色粒子の親和性が弱く、2色粒子はマイクロカプセル材料の親和性が高い。し

たがって、マイクロカプセル壁に２色粒子が埋め込まれたりする場合が多い。これを防止するには絶縁性オイルに界面活性剤を含有し、絶縁性オイルと２色粒子の親和性を高めておく必要がある。界面活性剤はHLBが低い方が好ましい。従来のようなワックスを主体とした２色粒子は絶縁性オイルとの親和性がより高く、このような問題は生じにくい。

本発明の２色粒子内包マイクロカプセルの具体的製造方法としては、あらかじめ調製された２色粒子と絶縁性オイルを、マイクロカプセル用材料を含む溶液中に添加してマイクロカプセルを形成する方法がよい。また、カプセル化過程においては、攪拌機による攪拌方法、微細な径をもつノズルからカプセル用組成物を吐出してカプセルを形成する方法、あるいはカプセル用組成物を噴霧してカプセルを形成する方法などによって、所望の粒径や形状のカプセルを形成することができる。上記の方法では、多数の２色粒子を内包したマイクロカプセルができ易い。

１個の２色粒子を内包するマイクロカプセルを作る方法を図５で説明する。図５はマイクロカプセル製造装置のノズル部を示す模式的断面図である。絶縁性オイルと２色粒子混合物をノズル１へ、ノズル１に供給したのと同じ絶縁性オイルを単独でノズル２へ、マイクロカプセルの殻になる物質をノズル３へ、供給し押出す。この時に、ノズル１からは２色粒子が１個だけ押出されるように条件を最適化する。ノズル１～３から押出された材料は表面張力により一つの液滴になり、ノズル３から押出された物質と反応する反応液に滴下する。

ノズル３から押出される物質と反応液は界面重合を起す組合せが好適である。例えば、アミンと酸クロライドの組合せ、アルギン酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースナトリウムと塩化カルシウムによる組合せが挙げられる。また、反応は遅いがポリビニルアルコールと硼砂等の組合せ、カルボキシメチルセルロースナトリウムと酸の組合せも挙げることができるが、これに限定するものではない。ノズル３から押出す物質は水溶液が好ましい。溶剤を使用する材料よりも表面張力が大きいと球状の液滴になりやすい。

また、ノズル2はノズル3物質とノズル1物質が混合しないように設けたノズルである。問題がなければノズル1とノズル3の2つのノズルでもかまわない。

マイクロカプセルは、バインダー樹脂と混合して塗布する。使用可能なバインダー樹脂は透明で、マイクロカプセルを形成した樹脂とほぼ同じ屈折率を持つものが好ましい。あまりにも屈折率が異なると、形成した表示シートが均一でなく、マイクロカプセルとバインダー樹脂の境界が目立ってしまう。

また、マイクロカプセル内とバインダー樹脂とで誘電率が異なると、誘電分極による影響でマイクロカプセル内の電場が不均一となる。例えばバインダー樹脂がマイクロカプセル内に比べて誘電率が高いとマイクロカプセル中央部の電場が弱くなる。マイクロカプセル内の液体とバインダー樹脂の誘電率は略同じにした方が好ましい。

次に、2色粒子を用いて表示シートを製造する方法について説明する。通常、2色粒子を、マトリックス樹脂に分散し、シート化する。シートを絶縁性オイルで膨潤させるのであるが、絶縁性オイルのグレードによりシートの膨潤率は異なる。粘度の低い絶縁性オイルであればシートの膨潤率は高くなり、キャピティーもできやすい。またマトリックス樹脂の架橋密度を低下させると膨潤率は高くなる。しかし、この場合はシートの強度が弱くなり、シートを曲げたりするとシートが切断するなどの問題が生じる。

更に、低架橋密度のマトリックス樹脂を使用し、低粘度の絶縁性オイルで処理しても、完全なキャピティーはできず、2色粒子表面の一部がマトリックス樹脂と接着している問題がある。

そこで、本発明では、上記接着を防ぐために、2色粒子表面に剥離材を塗布することが特徴である。剥離材を使用することにより、キャピティーが確実に形成できるので、前記したような、絶縁オイルの粘度、マトリックス樹脂の架橋度合いが広い範囲で採用できるようになる。

前記効果を得るための剥離材の塗工量としては、2色粒子の直径 R_1 と、前記2色粒子表面に剥離材を塗布した後の粒子直径 R_2 が、 $R_2/R_1=1.02\sim 3$ の関係であることが好ましい。剥離材は絶縁性オイルに溶解するので、マト

リックス樹脂膨潤によるキャビティの形成、および剥離材溶解によるキャビティ形成の効果があり、効率的にキャビティが形成される。

2色粒子の回転方法についてはすでに述べており、下記方法が好ましい。

2色粒子を電界で回転させるには、①2色の色部分でプラス／マイナスの電荷種類を変える、②2色の色部分で、同じ電荷種類で電荷密度差を持たせる、方法がある。電界存在下の色分け粒子の回転挙動は、第49回応用物理学会関係連合会講演予稿集 No3、P958 に記述があるが、理想的には①の場合は泳動がおこらず、回転のみが生じる。②の場合は、泳動と回転が共存する。

また、2色粒子を磁界で回転させるには、①2色に色分けされた一方がN極、他方がS極になるように着磁された永久磁石とする、②2色に色分けされた一方に磁性体、他方に非磁性体である有機化合物を含ませる、方法がある。

2色粒子の回転には、粒子表面とマトリックス樹脂表面の相互作用、絶縁性オイルの粘度等が影響されるが、粒子直径とキャビティ直径の比率も影響を及ぼす。十分な回転を起すには、粒子直径 r とキャビティ直径 R の関係が、 $R/r = 1.05$ 以上は必要である。キャビティが十分大きい場合は、回転に支障はないが、あまりにも大きいと表示画像に問題が生じる。 R/r を制御するためには、色分け粒子に塗布する剥離材の量、マトリックス樹脂の種類／架橋密度、絶縁性オイルの種類／粘度である。品質管理上の面から、剥離材塗布量で制御するのが容易である。

本発明に使用される剥離材としては、パラフィンワックス、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、みつろう、ラノリン、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、サゾールワックス、脂肪族アミド（ヒドロキシステアリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸メチル、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド他）、脂肪族アミン（ドデシルアミン、テトラデシルアミン、オレイルアミン他）、脂肪酸エステル（ラウリル酸メチル、ミリスチン酸メチル、ステアリン酸メチル他）、グリコール脂肪酸エステル（グルセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル）、

シリコン樹脂、フッソ樹脂等を例示できる。なかでもパラフィンワックスは各種の絶縁性オイルに溶解し易いので好ましい。

本発明で利用できるマトリックス樹脂としては、各種シリコンエラストマー、熱可塑性樹脂エラストマーである。熱可塑性樹脂エラストマーとしては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。上記の中でも、光学的に透明で粒子含有シート形成が容易であるシリコンエラストマーが好ましい。

また、剥離材の種類によっては、硬化中の温度により、マトリックス樹脂に拡散してしまう場合も考えられる。そのような剥離材の拡散を防ぐために、常温硬化型シリコン、もしくは低温で硬化するマトリックス樹脂を使用することで、2色粒子表面に剥離材が留まることが可能となる。ここで低温硬化とは、70℃以下、好ましくは50℃以下の温度で硬化するものである。

本発明で利用できる絶縁性オイルは各種シリコンオイル、鉱油、植物油、合成油、が挙げられる。植物油としては、例えば、ヒマシ油、綿実油、ナタネ油など、合成油としては、イソパラフィン油などの脂肪族炭化水素系オイル、芳香族系炭化水素オイル、脂環式炭化水素系オイル、あるいはハロゲン化炭化水素系オイルなどが使用できる。マトリックス樹脂を膨潤させるには、例えば100cps以下程度のような、粘度が低いものが好ましい。

実施例：

本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例において、特に断らない限り「%」および「部」は、「質量%」および「質量部」を示す。

<実施例1>

第1の液体

9%PVA溶液（商標：PVA145H、クラレ製）：100部（溶液）

12.5%カチオン化シリカ顔料分散液

（商標：KH-1、（株）トクヤマ製）：356部（分散液）

カチオン性顔料（商標：プラカラーブルーHB、御国色素社製）：2部（原液）

第2の液体

- 9 % P V A 溶液（商標：PVA145H、クラレ製）：100 部（溶液）
12.5 % カチオン化シリカ顔料分散液
（商標：KH-1、（株）トクヤマ製）：356 部（分散液）

反応液

3 % 硼砂水溶液

第 1 の液体、第 2 の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化した。生成した粒子は、半分が白、残りが青の 2 色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径 1mm の 2 色粒子を得た。次にこの 2 色粒子について下記評価を行った。

評価(1)

絶縁性オイルが入ったセル中に 2 色粒子を入れ、2 枚の透明 IT0 電極でセルを挟み電界を印加したところ、2 色粒子が回転した。また電界の極を反対にすると 2 色粒子は再度回転し、元の向きに戻った。

評価(2)

2 色粒子をシリコーンゴム（商標：KF109A/KF109B＝1 / 1、信越化学工業社製）に配合し、120℃で硬化することでシート化した。そのシートをシリコーンオイル（商標：SH200-10、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製）で膨潤させ、2 色粒子の廻りにシリコーンオイルが充填された空隙を形成した。2 枚の透明 IT0 電極でセルを挟み電界を印加したところ、2 色粒子が回転した。また電界の極を反対にすると 2 色粒子は再度回転し、元の向きに戻った。

<実施例 2>

第 1 の液体

- 2.9 % アルギン酸ナトリウム溶液（試薬）：100 部（溶液）
20 % シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、
グレースデビソン社製）：73 部（分散液）
アニオン顔料（商標：SA ブルー、御国色素社製）：0.7 部（原液）

第 2 の液体

- 2.9 % アルギン酸ナトリウム（試薬）：100 部（溶液）

20%シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、

グレースデビソン社製）

: 73 部（分散液）

反応液

3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化した。生成した粒子は、半分が白、残りが青の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径1mmの2色粒子を得た。次にこの2色粒子について下記評価を行った。

評価(1)

絶縁性オイルが入ったセル中に2色粒子を入れ、2枚の透明ITO電極でセルを挟み電界を印加したところ、2色粒子が回転した。また電界の極を反対にすると2色粒子は再度回転し、元の向きに戻った。

評価(2)

2色粒子をシリコーンゴム（商標：KF109A・B、信越化学工業社製）に配合し、硬化することでシート化した。そのシートをシリコーンオイル（商標：SH200-10、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製）で膨潤させ、2色粒子の廻りにシリコーンオイルが充填された空隙を形成した。2枚の透明ITO電極でセルを挟み電界を印加したところ、2色粒子が回転した。また電界の極を反対にすると2色粒子は再度回転し、元の向きに戻った。

<実施例3>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）

: 100 部（溶液）

20%シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、

グレースデビソン社製）

: 73 部（分散液）

アニオン顔料（商標：SA ブルー、御国色素社製）

: 0.7 部（原液）

水

: 1560 部

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）

: 100 部（溶液）

20%シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、

グレースデビソン社製）

: 73 部（分散液）

水

: 1560 部

反応液

3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スプレー（商標：アドマイザー7ml、TSUBAKI Co., Ltd 製）にとり、互いに対向させ噴霧した。噴霧されたミストを反応液に落下／硬化させた。この時、各々の噴霧されたミストが接触合体したもの、未接触のものが混合されていた。顕微鏡観察により、接触合体した粒子のみ取出して蒸留水で洗浄し、さらにメタノール、酢酸エチルで洗浄した。その後乾燥させて径 30 μ m の2色粒子を得た。

以下、実施例2の評価(1)、評価(2)と同様な方法で2色粒子の回転状態を観察したところ、良好に回転した。

<実施例4>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）

: 100 部（溶液）

20%シリカ顔料（商標：サイロジェット 703A、

グレースデビソン社製）

: 73 部（分散液）

アニオン顔料（商標：SA ブルー、御国色素社製）

: 0.7 部（原液）

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）

: 100 部（溶液）

10%二酸化チタン顔料分散液

（商標：F2030、石原産業社製）

: 73 部（分散液）

反応液

3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化した。生成した粒子は、半分が白、残りが青の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径 1mm の2色粒子を得た。

以下、実施例 2 の評価(1)、評価(2)と同様な方法で 2 色粒子の回転状態を観察したところ、良好に回転した。

<実施例 5>

第 1 の液体

9 % P V A 溶液 (商標 : PVA145H、クラレ製)	: 100 部 (溶液)
12.5 % カチオン化シリカ顔料分散液 (商標 : KH-1、(株) トクヤマ製)	: 356 部 (分散液)

第 2 の液体

2.9 % アルギン酸ナトリウム (試薬)	: 100 部 (溶液)
20 % シリカ顔料 (商標 : サイロジェット 703A、 グレースデビソン社製)	: 73 部 (分散液)
アニオン顔料 (商標 : SA ブルー、御国色素社製)	: 0.7 部 (原液)

反応液①

3 % 塩化カルシウム溶液

反応液②

3 % 硼砂水溶液

第 1 の液体、第 2 の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液①に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化／固化させた。第 2 の液滴のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応し、第 1 の液滴の 12.5 % シリカ顔料分散液 (商標 : KH-1、(株) トクヤマ製) が塩化カルシウム水溶液の pH により凝集した。生成した粒子は、半分が白、残りが青の 2 色粒子であった。その粒子をとりだし、反応液②にいれ P V A を硬化させた。蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径 1mm の 2 色粒子を得た。

以下、実施例 1 の評価(1)、評価(2)と同様な方法で 2 色粒子の回転状態を観察したところ、良好に回転した。

<実施例 6>

第 1 の液体

2.9 % アルギン酸ナトリウム溶液 (試薬)	: 100 部 (溶液)
-------------------------	--------------

20%シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、 グレースデビソン社製）	: 73 部（分散液）
アニオン顔料（商標：SA ブルー、御国色素社製）	: 0.7 部（原液）

第2の液体

1.0%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
5%シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、 グレースデビソン社製）	: 100 部（分散液）

反応液

3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、各々0.02gの液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化させた。生成した粒子は、半分が白、残りが青の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径1mmの2色粒子を得た。最初の液滴量、第1/2の液滴の固形分濃度から青部/白部の質量比を計算すると0.002/0.0006であり、青部の質量が白部より大きい。

以下、実施例2の評価(1)、評価(2)と同様な方法で2色粒子の回転状態を観察したところ、良好に回転した。

<実施例7>

第1の液体

1%アルギン酸ナトリウム溶液（試薬）	: 13 部（溶液）
ナイロンパウダー（商標：2002EXD、Elf Atochem 社製）	: 2 部（固体）

第2の液体

5%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 20 部（溶液）
20%シリカ顔料分散液（商標：サイロジェット 703A、 グレースデビソン社製）	: 80 部（分散液）
アニオン顔料（商標：SA ブルー、御国色素社製）	: 0.7 部（原液）

反応液

3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化した。生成した粒子は、半分が白、残りが青の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径1mmの2色粒子を得た。乾燥させた粒子を0.1Mエチレンジアミン四酢酸水溶液に浸漬し、アルギン酸塩を除去した。

以下、実施例2の評価(1)、評価(2)と同様な方法で2色粒子の回転状態を観察したところ、良好に回転した。

<実施例8>

第1の液体

3%キトサン水溶液（商標：L グレード、株キミカ製、 0.05Nの塩酸にキトサンを溶解）	: 100 部（溶液）
12.5%カチオン化シリカ顔料分散液 （商標：KH-1、（株）トクヤマ製）	: 356 部（分散液）
3% PVA溶液（商標：PVA145、クラレ製）	: 50 部（溶液）

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
20%シリカ顔料（商標：サイロジェット 703A、 グレースデビソン社製）	: 73 部（分散液）
アニオン顔料（商標：SA ブルー、御国色素社製）	: 0.7 部（原液）

反応液①

3%塩化カルシウム溶液と1%水酸化ナトリウム水溶液混合物（混合比10/1）

反応液②

3%硼砂水溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液①に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化／固化させた。第2の液滴のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応し、第1の液滴のキトサンが塩化カルシウム水溶液のpHによ

り不溶化し凝集した。生成した粒子は、半分が白、残りが青の2色粒子であった。その粒子をとりだし、反応液②に入れ、PVAを硬化させた。蒸留水で洗浄し、その後乾燥させて径1mmの2色粒子を得た。

以下、実施例2の評価(1)、評価(2)と同様な方法で2色粒子の回転状態を観察したところ、良好に回転した。

<実施例9>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム溶液（試薬）	: 100 部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、0.3 μ m径）分散液	: 100 部（分散液）

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
20%シリカ顔料分散液	: 73 部（分散液）

（商標：サイロジェット 703A、グレースデビソン社製）

反応液 : 3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化させた。生成した粒子は、半分が白、残りが茶色の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径1mmの2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

<実施例10>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、0.3 μ m径）分散液	: 100 部（分散液）
水	: 1560 部

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
20%シリカ顔料分散液	: 73 部（分散液）

（商標：サイロジェット 703A、グレースデビソン社製）

水

: 1560 部

反応液

: 3 %塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スプレー（商標：アドマイザー7ml、TSUBAKI Co., Ltd 製）にとり、互いに対向させ噴霧した。噴霧されたミストを反応液に落下／硬化させた。この時、各々の噴霧されたミストが接触合体したもの、未接触のものが混合されていた。顕微鏡観察により、接触合体した粒子のみとりだし蒸留水で洗浄し、さらにメタノール、酢酸エチルで洗浄した。その後乾燥させ、径 30 μ m の2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

<実施例 1 1>

第1の液体

9 % P V A 溶液（商標：PVA145H、クラレ製） : 100 部（溶液）

12.5 % カチオン化シリカ顔料分散液 : 356 部（分散液）
（商標：KH-1、（株）トクヤマ）

第2の液体

2.9 % アルギン酸ナトリウム（試薬） : 100 部（溶液）

10 % 酸化鉄（試薬、0.3 μ m 径）分散液 : 100 部（分散液）

反応液①

: 3 % 塩化カルシウム溶液

反応液②

: 3 % 硼砂水溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液①に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化／固化させた。第2の液滴のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応し、第1の液滴の12.5 % シリカ顔料分散液（商標：KH-1、（株）トクヤマ）が塩化カルシウム水溶液のpHにより凝集した。生成した粒子は、半分が白、残りが茶色の2色粒子であった。その粒子をとりだし、反応液②に入れPVAを硬化させた。蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径 1mm の2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

<実施例 1 2>

第1の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム溶液（試薬）	: 100 部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、0.3 μ m径）分散液	: 100 部（分散液）

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
20%シリカ顔料分散液	: 73 部（分散液）

（商標：サイロジェット 703A、グレースデビソン社製）

10%酸化鉄（試薬、0.3 μ m径）分散液	: 100 部（分散液）
----------------------------	--------------

反応液 : 3%塩化カルシウム溶液

第1の液体、第2の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化させた。生成した粒子は、半分が薄茶色、残りが茶色の2色粒子であった。その粒子を蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径1mmの2色粒子を得た。この粒子を電磁石で磁界を印加し磁化の方向が揃うように磁化した。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

<実施例 1 3>

第1の液体

9%PVA溶液（商標：PVA145H、クラレ製）	: 100 部（溶液）
12.5%カチオン化シリカ顔料分散液	: 356 部（分散液）
（商標：KH-1、（株）トクヤマ）	

第2の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
20%シリカ顔料分散液	: 73 部（分散液）

（商標：サイロジェット 703A、グレースデビソン社製）

第3の液体

2.9%アルギン酸ナトリウム（試薬）	: 100 部（溶液）
10%酸化鉄（試薬、 $0.3\mu\text{m}$ 径）分散液	: 100 部（分散液）
反応液①	: 3 %塩化カルシウム溶液
反応液②	: 3 %硼砂水溶液

第1の液体、第2の液体、第3の液体を各々スポイトにとり、液滴を作製し、反応液①に落下させた。各々の液滴は落下中に合体し、一つの液滴になり、反応液に接触すると同時に硬化／固化させた。第2と第3の液滴のアルギン酸ナトリウムが塩化カルシウムと反応し、第1の液滴の12.5%シリカ顔料分散液（商標：KH-1、（株）トクヤマ）が塩化カルシウム水溶液のpHにより凝集した。生成した粒子は、半分が白、残りが茶色の2色粒子であった。その粒子をとりだし、反応液②に入れ第1の液滴のPVAを硬化させた。蒸留水で洗浄し、その後乾燥させ径1mmの2色粒子を得た。

次に、絶縁性オイルが入った透明セル中に2色粒子を入れた。一方から磁石を近づけると2色粒子が回転した。

<実施例14>（2色粒子を内包したマイクロカプセル調製と、その表示シート作製例1）

(1) 2色粒子と絶縁性オイルの混合

シリコンオイル（商標：TSF-451-10、GE東芝シリコン製、誘電率＝2.6F/m）50.1gに界面活性剤（商標TSF4700、GE東芝シリコン製）0.228gを添加し攪拌した。さらに実施例3で作製した2色粒子を1.3g添加し、超音波分散機で10分間分散した。

(2) 反応液の調整

エチレン無水マレイン酸交互共重合体の5%水溶液50gに、水25g、尿素2.5g、架橋剤としてレゾルシノール0.25gを添加し、スリーワンモーターで攪拌溶解させた。反応液のpHは2.3であった。

(3) カプセル化反応

反応液を攪拌しながら12.5%のNaOH水溶液を添加して反応液のPHを3.5に調整し、調整しておいた上記(1)の2色粒子と絶縁性オイルの混合物を添加した。その後スリーワンモーターを400rpmで回転させ液滴を形成

した。37%ホルムアルデヒド6.25gを加え、攪拌を継続しながら55℃に昇温し2時間反応を続け、複数の2色粒子を内包したマイクロカプセルを作製した。得られたマイクロカプセルをメタノールで洗浄、乾燥させた。

(4) シートの作製

2色粒子を内包したカプセル10gとウレタン系バインダー樹脂（商標：NeoRez R-930、楠本化成株、誘電率=4~6F/m）5gを混合し、ITO付きフィルム基板に乾燥後の厚さが1mmになるように塗工／乾燥した。ITO付きフィルム基板の反対面に同じITO付きフィルム基板を載せて、表示パネルを作製した。

(5) 評価

表示パネルに電圧を印加し、2色粒子の回転状況、表示画像の官能評価したところ良好であった。

＜実施例15＞（2色粒子を内包したマイクロカプセル調製と、その表示シート作製例2）

(1) 2色粒子と絶縁性オイルの混合

シリコンオイル（商標：TSF-451-10、GE東芝シリコン製、誘電率=2.6F/m）50.1gに界面活性剤（商標TSF4700、GE東芝シリコン製）0.228gを添加し攪拌した。さらに実施例5で作製した2色粒子を1.3g添加し、超音波分散機で10分間分散した。

(2) 反応液の調整

カプセル膜用として0.5%アルギン酸ナトリウム水溶液を調整した。またカプセル膜の硬化用として3%塩化カルシウム水溶液を調整した。

(3) カプセル化反応

チューブで図5に示したノズルを作製した。ノズル1用に内径1.2mmのポリテトラフルオロエチレンチューブ、ノズル3用に内径1.7mmのポリテトラフルオロエチレンチューブを用いて作製した（図6参照。ノズル2は用いなかった）。液滴ができるようにポリテトラフルオロエチレンチューブ先端部の位置、形状を最適化した。ノズル1のポリテトラフルオロエチレンチューブに上記(1)で調整した2色粒子とシリコンオイルの混合物を、ノズル3のポリテトラフルオロ

エチレンチューブに 0.5%アルギン酸ナトリウム水溶液を供給した。スポイトで各々のノズルに圧力を加えてノズル先端に液滴を形成させ、3%塩化カルシウム水溶液に落下させ、カプセル膜を硬化させた。得られたマイクロカプセルは1つの2色粒子を内包していた。マイクロカプセルはメタノールで洗浄し乾燥させた。

(4) シートの作製

2色粒子を内包したカプセルとアルギン酸ナトリウム樹脂を混合し、ITO付きフィルム基板に乾燥後の厚さが1mmになるように塗工／乾燥した。ITO付きフィルム基板の反対面に同じITO付きフィルム基板を載せて、表示パネルを作製した。

(5) 評価

表示パネルに電圧を印加し、2色粒子の回転状況、表示画像の官能評価したところ良好であった。

以下に本発明の表示用回転素子パネルの製造方法の実施例を説明する。

<実施例 16>

2色粒子製造例 1

実施例 5 と同様にして 2 色粒子を製造した。但し、得られた 2 色粒子の粒径は 0.95 mm であった。

剥離材塗布 2 色粒子

溶融したパラフィンワックス（試薬、融点 54～56℃）で、2色粒子製造例 1 で作製した 2 色粒子を塗布した。塗布方法は、溶融ワックスのドロップレットを 2 色粒子全体が覆われるように滴下した。パラフィンワックスで覆われた粒子の直径は 1.56 mm であった。

2 色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製

上記方法で作製したパラフィンワックス塗布 2 色粒子を、下記組成の常温硬化可能なシリコンエラストマーに分散し、室温雰囲気中で 7 日間放置した。

Sylgard184 主剤／Sylgard184 硬化剤＝10／1（主剤／硬化剤、ダウコーニング社製）

キャピティの形成

上記方法で作製した樹脂シートを絶縁性オイル（商標：アイソパーG、エクソン化学(株)製）に24時間浸析させた。

キャビティー評価

（1）光学顕微鏡評価：2色粒子全表面にキャビティーが形成されていることを確認した。

（2）2色粒子回転実験：キャビティーが形成された樹脂シートを透明電極で挟み込み、電界を印加した。約700V/mmの電界でマトリックス樹脂シート中の2色粒子が回転するのを確認した。

<実施例17>

2色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製以外は実施例16と同じ操作を行なった。

2色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製

パラフィンワックス塗布2色粒子を、下記組成のシリコンエラストマーに分散し、70℃1時間加熱した。

Sylgard184 主剤/Sylgard184 硬化剤=10/1（主剤/硬化剤、ダウコーニング社製）

キャビティーの形成

上記方法で作製した樹脂シートを観察すると、2色粒子表面の一部のパラフィンワックスがマトリックス樹脂中に拡散していた。この状態で樹脂シートを絶縁性オイル（商標：アイソパーG、エクソン化学(株)製）に24時間浸析させた。

キャビティー評価

（1）光学顕微鏡評価：2色粒子全表面にキャビティーが形成されていることを確認した。ただし、キャビティーは実施例16と比べて変形しており、その形状は樹脂中へ拡散したパラフィンワックス跡と、マトリックス樹脂の膨潤によるキャビティーの和と思われる。そのため、2色粒子表面の一部はマトリックス樹脂壁と接近していた。

(2) 2色粒子回転実験：キャビティーが形成された樹脂シートを透明電極で挟み込み、電界を印加した。約 800 V/mm の電界でマトリックス樹脂シート中の 2 色粒子が回転するのを確認した。

<実施例 18>

2 色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製以外は実施例 16 と同じ操作を行なった。

2 色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製

パラフィンワックス塗布 2 色粒子を、下記組成のシリコンエラストマーに分散し、50℃ 3 時間加熱した。

Sylgard184 主剤 / Sylgard184 硬化剤 = 10 / 1 (主剤 / 硬化剤、ダウコーニング社製)

キャビティーの形成

実施例 16 と同様に行なった。

キャビティー評価

実施例 16 と同様であった。

<実施例 19>

剥離材塗布 2 色粒子作製、キャビティーの形成以外は実施例 16 と同じ操作を行なった。

剥離材塗布 2 色粒子

溶融したカルナバワックスで、2 色粒子製造例 1 で作製した 2 色粒子を塗布した。塗布方法は、溶融ワックスのドロップレットを 2 色粒子全体が覆われるように滴下した。パラフィンワックスで覆われた粒子の直径は 1.60mm であった。

キャビティーの形成

樹脂シートを絶縁性オイル (商標：アイソパー G、エクソン化学 (株) 製) に 24 時間浸析させたが、カルナバワックスの未溶解物が 2 色粒子表面にあったため、さらに 48 時間浸析させた。

キャビティー評価

実施例 16 と同様であった。

<実施例 20>

剥離材塗布 2 色粒子作製以外は実施例 16 と同じ操作を行なった。

剥離材塗布 2 色粒子

2 色粒子製造例 1 で作製した 2 色粒子をシリコン系剥離材溶液中（商標：FS710、日本油脂製）に浸析し、取り出して乾燥させることにより、剥離材塗布 2 色粒子を得た。粒子直径は 1.64mm であった。

キャビティー評価

実施例 16 と同様であったが、マトリックス樹脂シート中の 2 色粒子が回転はやや鈍い。

<実施例 21>

剥離材塗布 2 色粒子作製以外は実施例 16 と同じ操作を行なった。

剥離材塗布 2 色粒子

溶融したパラフィンワックス（試薬、融点 54～56℃）で、2 色粒子製造例 1 で作製した 2 色粒子を塗布した。塗布方法は、溶融ワックスのドロップレットを 2 色粒子全体が覆われるように滴下した。パラフィンワックスで覆われた粒子の直径は 2.95mm であった。

キャビティー評価

実施例 16 と同様であった。しかし、キャビティーが大きいいためか、表示に違和感があった。原因はキャビティーが大きいために、回転の他に泳動と思われる動きがあり、粒子がシートの底から浮き上がってくる感じである。

<実施例 22>

2 色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製以外は実施例 16 と同じ操作を行なった。

2 色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製

パラフィンワックス塗布 2 色粒子を、スチレン-ブタジエンスチレン樹脂ラテックスに分散し、50℃雰囲気下で 7 日間放置した。

キャビティー評価

実施例 16 と同様であった。しかし、マトリックス樹脂がやや黄色で表示に違和感があった。

<実施例 2 3>

剥離材塗布 2 色粒子

溶融したパラフィンワックス（試薬、融点 54～56℃）で、実施例 9 で作製した 2 色粒子を塗布した。塗布方法は、溶融ワックスのドロップレットを 2 色粒子全体が覆われるように滴下した。パラフィンワックスで覆われた粒子の直径は 1.56mm であった。

2 色粒子分散マトリックス樹脂シートの作製

上記方法で作製したパラフィンワックス塗布 2 色粒子を、下記組成の常温硬化可能なシリコンエラストマーに分散し、室温雰囲気中で 7 日間放置した。

Sylgard184 主剤／Sylgard184 硬化剤＝10／1（主剤／硬化剤、ダウコーニング社製）

キャビティーの形成

上記方法で作製した樹脂シートを絶縁性オイル（商標：アイソパー G、エクソン化学（株）製）に 24 時間浸析させた。

キャビティー評価

（1）光学顕微鏡評価：2 色粒子全表面にキャビティーが形成されていることを確認した。

（2）2 色粒子回転実験：キャビティーが形成された樹脂シートを透明フィルムで挟み込み、一方の方向から磁石を近づけたところ、マトリックス樹脂シート中の 2 色粒子が回転した。

<比較例 1>

実施例 16 と同じ操作を行なった。ただし、2 色粒子製造例 1 で作製した 2 色粒子に剥離材は塗布しなかった。

キャビティー評価

（1）光学顕微鏡評価：2 色粒子表面にキャビティーが形成されているが、表面の一部はマトリックス樹脂に接着していた。

（2）2 色粒子回転実験：樹脂シートを透明電極で挟み込み、電界を印加した。約 1000V/mm の電界の ON/OFF スwitching を繰り返すことにより、マトリックス樹脂シート中の 2 色粒子が回転するのを確認した。

産業上の利用可能性

本発明により、粒子回転型ディスプレイにおける表示用回転２色粒子を効率よく、かつ安価に製造することが可能となり、実用的で価値の高い製造方法である。

また、本発明により、２色粒子を絶縁性オイルとともにマイクロカプセルに内包させ、該マイクロカプセルをバインダーとともにシート化し、フレキシブル化可能で、かつ表示品質を改善した表示シートを得ることができる。

更に、表示用回転２色粒子をマトリックス樹脂中に分散させてシート化し、該シートを絶縁性オイルに浸して、粒子とマトリックス樹脂間にオイルが充満した空隙を形成する方法において、確実に空隙が形成され、空隙の大きさが制御でき、回転挙動の優れた表示素子が得られる。

請求の範囲

1. 第1の色相を有する第1の液滴と、第1の色相と異なる色相を有する第2の液滴とを、空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該一つの液滴を反応液に接触させ、瞬時に固める段階とを有する2色粒子の製造方法。
2. 該第1の液滴と該第2の液滴の電荷が異なる請求項1項に記載の2色粒子の製造方法。
3. 該第1の液滴と該第2の液滴の電荷が同じで、電荷密度が異なる請求項1項に記載の2色粒子の製造方法。
4. 生成した該2色粒子を乾燥させ、乾燥後の該2色粒子中の、該第1の液滴に由来する部分と該第2の液滴に由来する部分との質量が異なるようにする段階を更に含む請求項1～3のいずれか1項に記載の2色粒子の製造方法。
5. 該第1の液滴と該第2の液滴が各々反応性成分を含むものであり、生成した該2色粒子を乾燥させる段階と、さらに該2色粒子表面の反応生成物を溶解除去する段階とを有する請求項1～3のいずれか1項に記載の2色粒子の製造方法。
6. スプレーノズルにより該第1および第2の液滴を作製する請求項1～3のいずれか1項に記載の2色粒子の製造方法。
7. インクジェットノズルにより該第1および第2の液滴を作製する請求項1～3のいずれか1項に記載の2色粒子の製造方法。

8. 該第1の液滴と該第2の液滴の少なくとも一方が、顔料を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の2色粒子の製造方法。

9. 該第1の液滴と該第2の液滴が帯電制御剤を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の2色粒子の製造方法。

10. 複数の液滴を用い、少なくとも一つの液滴に金属を配合する段階と、該複数の液滴を、空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該一つとなった液滴を反応液に接触させて、瞬時に固める段階とを有する粒子の製造方法。

11. 該金属が磁性体である請求項10記載の粒子の製造方法。

12. 固めた後の該粒子において、該複数の液滴に由来する部分の色のうち、少なくとも一つの液滴に由来する部分の色が、他の液滴に由来する部分の色と異なる請求項10記載の粒子の製造方法。

13. 2色粒子と、絶縁性オイルと、該2色粒子及び該絶縁性オイルを内包するマイクロカプセルとからなる表示用素子であって、

該2色粒子が、着色された第1の液滴と該第1の液滴と異なる色を持つ第2の液滴とを空气中または液中で接触させて一つの液滴とする段階と、該液滴を反応液に接触させ瞬時に固める段階とを有する方法によって得られたものである表示用素子。

14. 該マイクロカプセル内の該2色粒子が電界によって回転する請求項13に記載の表示素子。

15. 一つの該2色粒子が一つの該マイクロカプセルに内包されている請求項13または請求項14に記載の表示素子。

16. 少なくとも二つ以上の該2色粒子が一つの該マイクロカプセルに内包されている請求項13または請求項14に記載の表示素子。

17. 該絶縁性オイルが界面活性剤を含む請求項13または請求項14に記載の表示用素子。

18. 半球ずつ色分けされた2色粒子表面に剥離材を塗布する段階と、該2色粒子をマトリックス樹脂中に分散させてシート化する段階と、該シートを、絶縁性オイルに浸して該剥離材を溶解して2色粒子表面とマトリックス樹脂間に絶縁性オイルで満たされた空隙を設ける段階とを有する表示シートの製造方法。

19. 該剥離材がポリオレフィン系材料である請求項18に記載の表示シートの製造方法。

20. 該ポリオレフィン系材料がパラフィンワックスである請求項19に記載の表示シートの製造方法。

21. 該マトリックス樹脂がシリコンエラストマーである請求項18～20のいずれかに記載の表示シートの製造方法。

22. 該シリコンエラストマーが常温硬化型エラストマーである請求項21に記載の表示シートの製造方法。

23. 該シリコンエラストマーの硬化温度が剥離材融点より低い温度である請求項21に記載の表示シートの製造方法。

1/5

図 1

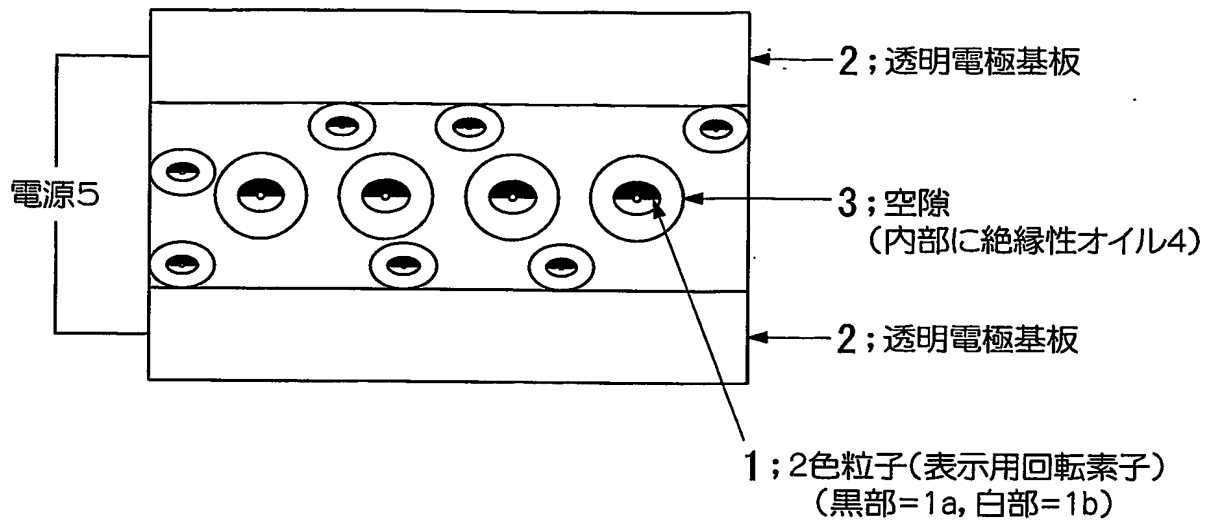


図 2 a

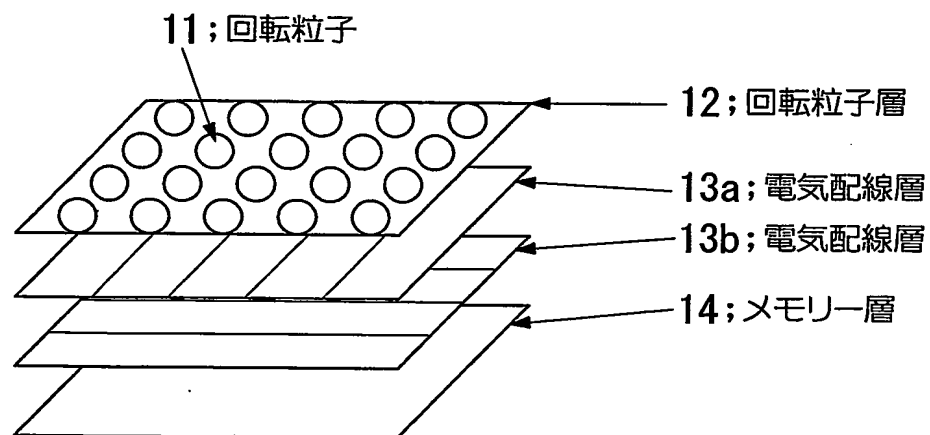
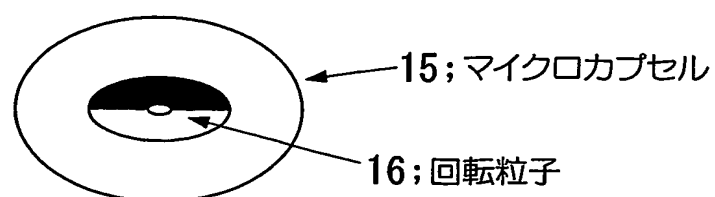
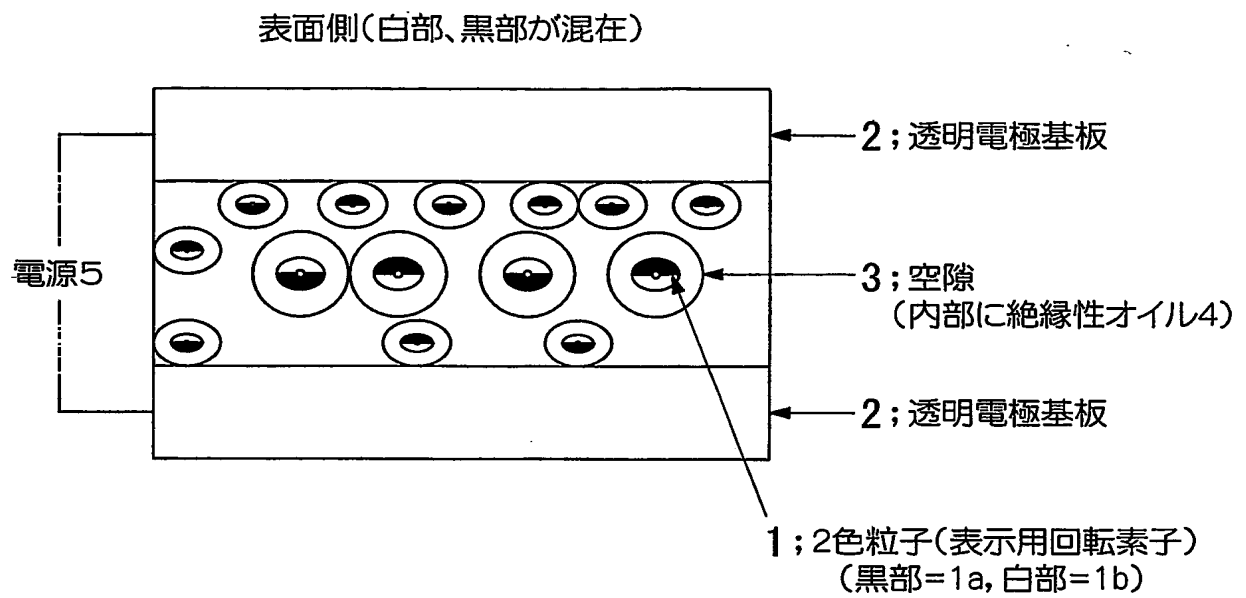


図 2 b



2/5

図 3



3/5

図 4 a

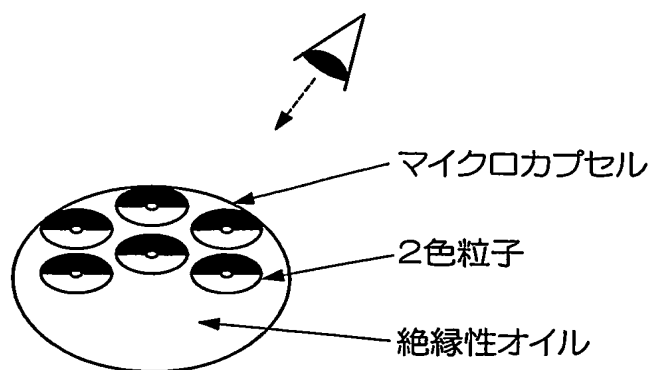


図 4 b

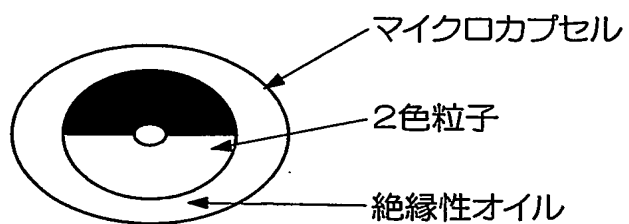
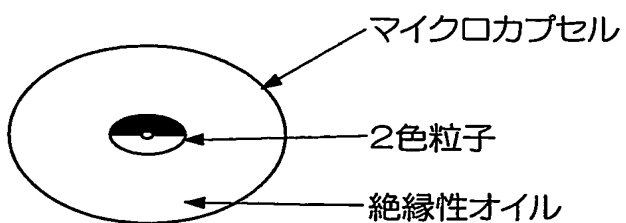
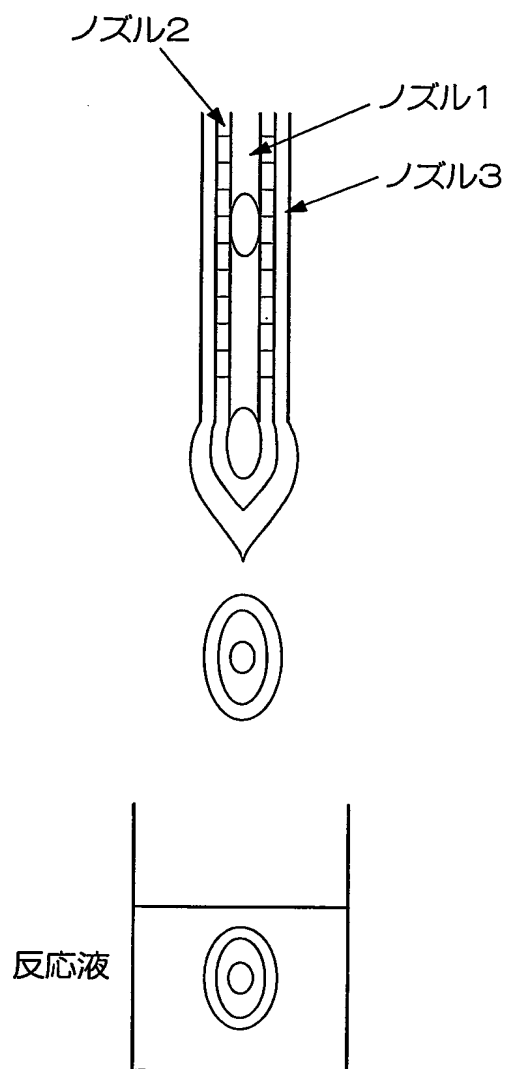


図 4 c



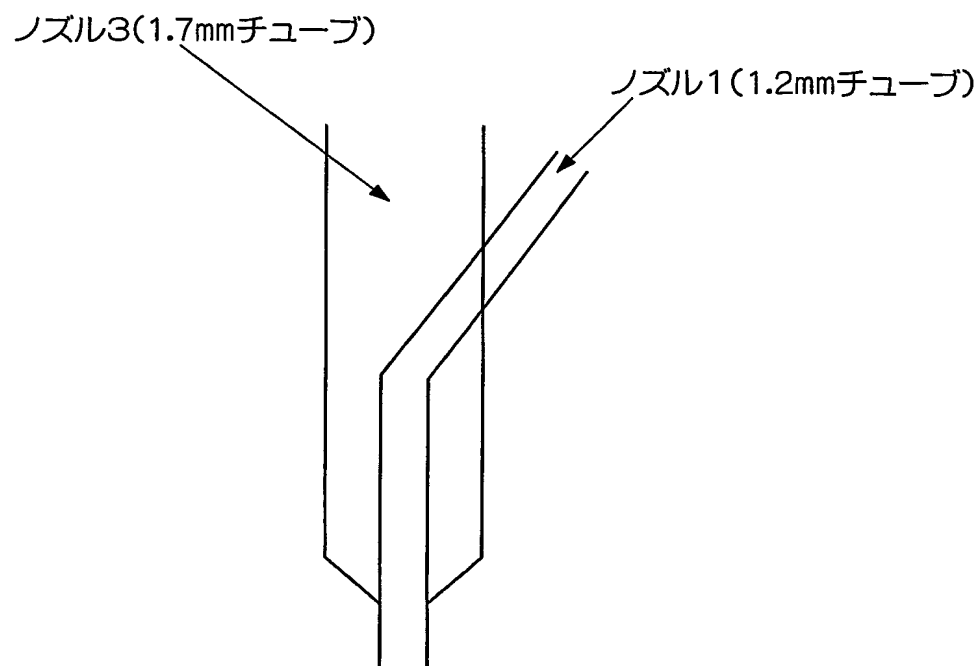
4/5

図 5



5/5

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02F1/17, G02F1/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02F1/17, G02F1/167, B01J2/04, B22F9/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5262098 A (Xerox Corp.), 16 November, 1993 (16.11.93), Full text; all drawings & JP 06-226875 A	1-4, 6-23
Y	WO 98/03896 A1 (E Ink Corp.), 29 January, 1998 (29.01.98), Full text; all drawings & JP 2001-500172	1-4, 5-23
Y	JP 59-052521 A (Tsukishima Kikai Co., Ltd.), 27 March, 1984 (27.03.84), Page 3, lower left column, line 16 to lower right column, line 10; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 6-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
cited to establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone
special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive step when the document is
means	combined with one or more other such documents, such
"P" document published prior to the international filing date but later	combination being obvious to a person skilled in the art
than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2004 (07.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-183708 A (Xerox Corp.), 06 July, 2001 (06.07.01), Claims; Par. Nos. [0017] to [0019] (Family: none)	2-4, 6-9
Y	JP 63-015284 A (Riko Oyo Denshi Kenkyusho Kabushiki Kaisha), 22 January, 1988 (22.01.88), Full text; all drawings (Family: none)	4
Y	US 5900192 A (Xerox Corp.), 04 March, 1999 (04.03.99), Full text; all drawings & JP 11-342548 A	1-4, 5-23
Y	JP 2002-062546 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Par. No. [0027] (Family: none)	10-12
Y	JP 2002-233748 A (Xerox Corp.), 20 August, 2002 (20.08.02), Full text; all drawings (Family: none)	17
Y	JP 2002-099004 A (Fujitsu Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text; all drawings (Family: none)	18-23
Y	M. SITO, T. MORI, R. ISHIKAWA, and H. TAMURA, A NEWLY DEVELOPED ELECTRICAL TWISTING BALL DISPLAY, Proceedings of the SID, 1982, Vol.23/4, pages 249 to 253	18-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13492

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims [1-17] and [18-23] do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/17, G02F1/167

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/17, G02F1/167, B01J2/04, B22F9/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5262098 A (Xerox Corporation) 1993. 1 1. 16, 全文, 全図 & JP 06-226875 A	1-4, 6- 23
Y	WO 98/03896 A1 (イー インク コーポレイシ ン) 1998. 01. 29, 全文, 全図 & JP 2001-5 00172	1-4, 5- 23
Y	JP 59-052521 A (月島機械株式会社) 1984. 0 3. 27, 第3頁左下欄第16行から右下欄第10行, 第1図 (フ ァミリーなし)	1-4, 6- 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 04

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榎本 英吾

2X

9609

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-183708 A (ゼロックス コーポレーション) 2001.07.06, 【特許請求の範囲】, 【0017】段から【0019】段 (ファミリーなし)	2-4, 6-9
Y	JP 63-015284 A (リコー応用電子研究所株式会社) 1988.01.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4
Y	US 5900192 A (Xerox Corporation) 1999.03.04, 全文, 全図 & JP 11-342548 A	1-4, 5-23
Y	JP 2002-062546 A (株式会社リコー) 2002.02.28, 【0027】段 (ファミリーなし)	10-12
Y	JP 2002-233748 A (ゼロックス・コーポレーション) 2002.08.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	17
Y	JP 2002-099004 A (富士通株式会社) 2002.04.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	18-23
Y	M. SAITOH, T. MORI, R. ISHIKAWA, and H. TAMURA, A NEWLY DEVELOPED ELECTRICAL TWISTING BALL DISPLAY, Proceedings of the SID, 1982, Vol. 23/4, p249-253	18-23

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 [1-17] と [18-23] とは発明の単一性を満たしていない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。